

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 671 550** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
G02F 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 19.11.2018)

(21)(22) Заявка: 2017124217, 10.07.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.07.2017Дата регистрации:
01.11.2018Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 10.07.2017(45) Опубликовано: 01.11.2018 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2297397 C2, 20.04.2007. US
7332453 B2, 19.02.2008. US 20140098411 A1,
10.04.2014. US 20080025895 A1, 31.01.2008.
US 20130075628 A1, 28.03.2013. US 9533892
B2, 03.01.2017.

Адрес для переписки:
620016, Свердловская обл., г. Екатеринбург,
ул. Амундсена, 106, ИЭФ УрО РАН

(72) Автор(ы):

Осипов Владимир Васильевич (RU),
Кийко Виктор Степанович (RU),
Максимов Роман Николаевич (RU),
Шитов Владислав Александрович (RU),
Платонов Вячеслав Владимирович (RU),
Юровских Артем Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук (ИЭФ УрО
РАН) (RU),
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (ФГАОУ ВО "УрФУ
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ

(57) Реферат:

Использование: для создания оптически прозрачной керамики. Сущность изобретения заключается в том, что способ получения оптически прозрачной керамики на основе оксида лютеция заключается в спекании прокаленного пресс-порошка в искровой плазме, при этом максимально допустимая для используемой пресс-формы нагрузка прикладывается перед нагревом. Технический результат - обеспечение возможности снижения коэффициента экстинкции керамики на основе оксида лютеция, спеченной в искровой плазме, более чем в 2 раза. 1 табл.

Область техники

Настоящее изобретение относится к лазерной и сцинтилляционной технике, а более точно касается способа получения керамики на основе оксида лютеция, и может быть использовано в производстве оптически прозрачных материалов

Уровень техники

Оптически прозрачная керамика на основе оксида лютеция, допированная ионами редкоземельных элементов, является перспективной для использования в качестве

активной среды твердотельных лазеров и сцинтилляционных устройств благодаря высоким оптическим и термомеханическим характеристикам. Для снижения деполаризации лазерного излучения и увеличения разрешающей способности сцинтилляционных экранов требуется эффективная технология получения, обеспечивающая одновременно высокое оптическое качество керамики и субмикрозернистую структуру.

Известен способ получения лазерной керамики на основе $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ с размером зёрен 2–100 мкм и коэффициентом пропускания не менее 80% на длине волны 1.06 мкм при толщине образца 2.44 мм, что равносильно коэффициенту экстинкции не более 0.08 см^{-1} , описанный в патенте US №2014/0098411 A1 [Rare earth doped Lu_2O_3 polycrystalline ceramic laser gain medium, дата приоритета 28.09.2012], заключающийся в синтезе пресс-порошка требуемого состава осаждением из раствора гидроксидом аммония с последующим прокаливанием, смешивании пресс-порошка со спекающей добавкой флюорида лития, горячем прессовании заготовки давлением 50 МПа при температуре 1500–1700 °С в течение 2–6 часов с её дальнейшим горячим изостатическим прессованием давлением аргона 200 МПа при температуре 1300–1800 °С в течение 5 часов.

Недостатком способа является большая длительность этапа спекания (10 часов и более с учетом процесса нагрева), необходимость использования дорогостоящего оборудования горячего изостатического пресса, а также спекающей добавки LiF, которая ухудшает характеристики материала, способствуя интенсивному росту зёрен и получению крупнозернистой структуры керамики.

Известен способ получения оптически прозрачной керамики на основе Lu_2O_3 с размером зёрен 0.7–20 мкм и коэффициентом пропускания не менее 80% в диапазоне длин волн 0.5–6.5 мкм при толщине образца 1 мм, что равносильно коэффициенту экстинкции не более 0.18 см^{-1} , защищённый патентом US №2008/0025895 A1 [Transparent lutetium oxide sinter, and method for manufacturing same, дата приоритета 02.07.2004], с использованием пресс-порошка оксида лютеция содержанием основного вещества не менее 99.9 масс.% с удельной поверхностью 2–15 $\text{м}^2/\text{г}$ и содержанием агломератов частиц размером 5 мкм не более 10 масс.%, оксида иттрия содержанием 0.01–0.7 масс.% в качестве спекающей добавки, формования заготовки с относительной плотностью не менее 58%, её спекания при температуре 1450–1750 °С с выдержкой 0.5–8 часов и последующего горячего изостатического прессования давлением 49–196 МПа при температуре 1450–1750 °С с выдержкой 0.5–2 часа.

Недостатком способа является большая длительность этапа спекания (6 часов и более с учётом процесса нагрева), необходимость использования дорогостоящего оборудования горячего изостатического пресса, а также наличие этапа введения спекающей добавки, что усложняет весь процесс изготовления.

Известен способ получения керамики на основе оксидов редкоземельных элементов (в том числе, Lu) с размером зёрен 2–6.5 мкм и коэффициентом экстинкции $0.03\text{--}0.64 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 0.6 мкм, защищённый патентом US №2014/0094357 A1, [Method of manufacturing transparent sesquioxide body, and transparent sesquioxide body manufactured by the method, дата приоритета 02.10.2013], с использованием пресс-порошка оксида лютеция содержанием основного вещества не менее 99.9 масс.%, диоксида циркония содержанием 0.5 вес.% в качестве спекающей добавки, формования заготовки изостатическим давлением 198 МПа, её спекания при температуре 1600–1700 °С с выдержкой 3 часа и последующего горячего изостатического прессования аргоном давлением 98–198 МПа при температуре 1600–1700 °С с выдержкой 3 часа.

Недостатком способа является высокая температура завершающего этапа синтеза керамики (1600 °С и более), большая длительность этапа спекания (6 часов и более с учётом процесса нагрева), необходимость использования дорогостоящего оборудования горячего изостатического пресса, а также наличие этапа введения спекающей добавки, что усложняет весь процесс изготовления.

Известен способ получения магнитооптической керамики на основе Dy_2O_3 и других оксидов редкоземельных элементов, защищённый патентом US №8641995 B2 [Magneto-optic nanocrystalline oxides and methods of forming the same, дата приоритета 30.08.2011], с использованием спекания порошков в искровой плазме. Исходный коммерческий порошок помещают в пресс-форму, прикладывают давление 71 МПа в течение 1 минуты, сбрасывают давление до 0 МПа, выдерживают заготовку 1 минуту, осуществляют нагрев со скоростью 60 К/мин одновременно с ростом давления со скоростью 35.3 МПа/мин до значения 106 МПа, производят нагрев со скоростью 200 К/мин до достижения температуры 1100 °С, повышают давление до 141 МПа за 1

минуту, выдерживают заготовку 4 минуты, охлаждают спечённый образец со скоростью 130 °С/мин, получают керамику Dy_2O_3 с размером зёрен менее 0.1 мкм и коэффициентом экстинкции не более 10.1 см^{-1} на длине волны 0.6328 мкм.

Недостатком данного способа является низкое оптическое качество получаемого поликристаллического материала.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату, выбранным в качестве прототипа, является способ получения оптически прозрачной керамики на основе $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ [V.S. Kijko, R.N. Maksimov, V.A. Shitov, S.L. Demakov, A.S. Yurovskikh. Sintering of transparent Yb-doped Lu_2O_3 ceramics using nanopowder produced by laser ablation method. // Journal of Alloys and Compounds 643 (2015) 207-211] с размером зёрен 0.2 мкм и коэффициентом пропускания 75.6% на длине волны 1.08 мкм при толщине образца 1 мм, что равносильно коэффициенту экстинкции 0.74 см^{-1} . Создание образцов керамик реализуют с использованием следующей технологической цепи: получают исходный нанопорошок $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ методом лазерной абляции твёрдой мишени, прокаливают нанопорошок на воздухе при температуре 1100 °С в течение 1 часа, помещают прокаленный нанопорошок в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм и спекают в искровой плазме с плавным нарастанием нагрузки до конечного значения 15 кН в течение нагрева. Нагрев осуществляют со скоростью 135 К/мин до 1100 °С, затем со скоростью 10 К/мин до 1450 °С и выдерживают при конечной температуре 40 минут. Полученный образец обжигают в атмосферной печи при температуре 1400 °С в течение 2 часов, затем шлифуют и полируют поверхности до зеркального блеска.

Недостатком данного способа является низкое оптическое качество получаемого поликристаллического материала.

В основе настоящего изобретения лежит задача разработки эффективного способа получения оптически прозрачной керамики на основе оксида лютетия, обладающей одновременно низким коэффициентом экстинкции и субмикроструктурной структурой. Поставленная задача решается приложением максимально допустимой для используемой пресс-формы нагрузки перед нагревом при спекании в искровой плазме, благодаря чему увеличивается исходная плотность порошкового тела и, как следствие, уменьшается количество углерода, проникающего внутрь образца и вызывающего формирование центров рассеяния излучения.

Технический результат заключается в снижении коэффициента экстинкции керамики на основе оксида лютетия, спечённой в искровой плазме, более чем в 2 раза.

Предлагаемый способ может быть осуществлён следующим образом. Получают нанопорошок оксида лютетия, предпочтительно методом лазерной абляции твёрдой мишени, изложенном в патенте RU №2353573 С2 [Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации, дата приоритета 15.12.2010]. Навеску 5 г полученного нанопорошка оксида лютетия прокаливают на воздухе при температуре 1100 °С. Прокаленный нанопорошок помещают в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм, прикладывают нагрузку 15 кН, фиксируют значение нагрузки, осуществляют нагрев со скоростью 135 К/мин до 1100 °С, затем со скоростью 10 К/мин до 1450 °С и выдерживают образец при конечной температуре и нагрузке 40 минут. Полученный образец обжигают в атмосферной печи при температуре 1400 °С в течение 2 часов, затем шлифуют и полируют поверхности до зеркального блеска. Получают оптически прозрачную керамику оксида лютетия диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, обладающую коэффициентом экстинкции 0.3 см^{-1} на длине волны 1.06 мкм по результатам измерений на спектрометре Shimadzu UV-1700 (Япония, Shimadzu Corp.) и средним размером зёрен 0.5 мкм по фотографиям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Германия, Carl Zeiss).

Заявляемые пределы рабочих параметров обусловлены следующими причинами. При температуре спекания ниже 1400 °С получают керамику с высокой пористостью, увеличивающей коэффициент экстинкции, при температуре выше 1500 °С резко возрастает размер зерна, что ухудшает термомеханические характеристики. При выдержке на максимальной температуре более 1 часа происходит неконтролируемое загрязнение керамики углеродом, в результате чего возрастает коэффициент экстинкции. В таблице приведены зависимости коэффициента экстинкции и среднего размера кристаллитов керамики Lu_2O_3 от температуры и времени выдержки искрового плазменного спекания.

Таблица 1

№ п/п	Температура искрового	Время выдержки	Коэффициент экстинкции,	Средний размер
-------	-----------------------	----------------	-------------------------	----------------

	плазменного спекания, °C	при искровом плазменном спекании, мин	см ⁻¹	зерна, мкм
1	1350	40	>>1	0.2
2	1450	40	0.3	0.5
3	1450	80	0.97	0.7
4	1450	120	1.63	1.4
5	1550	40	>>1	8.5

Таким образом, предлагаемый способ отличается от прототипа режимом приложения нагрузки, в котором максимально допустимая для используемой пресс-формы нагрузка прикладывается перед нагревом. За счёт этого удаётся резко повысить оптическое совершенство керамики на основе оксида лютетия и сохранить её субмикроструктурную структуру.

Формула изобретения

Способ получения оптически прозрачной керамики на основе оксида лютетия, заключающийся в спекании прокаленного пресс-порошка в искровой плазме, отличающийся тем, что максимально допустимая для используемой пресс-формы нагрузка прикладывается перед нагревом.